

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 23/883 B01J 23/882

B01J 23/88 C07C 29/141



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99107761. X

[45] 授权公告日 2003 年 1 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1097484C

[22] 申请日 1999.5.27 [21] 申请号 99107761. X

[73] 专利权人 中国石油化工集团公司北京化工研究院

地址 100013 北京市朝阳区北三环东路 14 号

[72] 发明人 王秀玲 李东立 朱旭波

[56] 参考文献

JP4356590 1992. 12. 10 C10G1/00

JP58140030 1983. 8. 19 B01J23/46

JP59039841 1984. 3. 5 B01J23/74

审查员 沙开清

[74] 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所

代理人 韦庆文

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 一种液相加氢催化剂及制法和应用

[57] 摘要

本发明涉及一种醛液相加氢催化剂及制法和应用。催化剂的载体选自 SiO_2 或硅藻土, 镍为第一活性组份, 其它活性组分选自钴、钨、铬、钾; 按重量百分比计, 其中镍含量为 5-40; 钴和钨的含量为 0.2-5.0。活性组分通过浸渍或者共沉淀载附在 SiO_2 或硅藻土载体上。本发明可用于由饱和及不饱和醛制备饱和醇的液相加氢工艺中。

BEST AVAILABLE COPY

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种醛液相加氢催化剂，其特征在于：所述的催化剂的载体选自 SiO_2 或硅藻土，镍为第一活性组份，其它活性组分为钴、钼、铬、钾；按重量百分比计，镍含量为 5—40%，钴和钼的含量分别为 0.2—5.0%，铬含量为 0.5—6%，钾含量 0.5—2%，其余为载体；所述的载体中，孔径小于 1000Å 的孔占孔径分布的 5—15%。
2. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于：按重量百分比计镍含量为 10—40%。
3. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于：按重量百分比计钴和钼的含量分别为 0.5—2.0%。
4. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于：按重量百分比计钾含量 1—1.5%。
5. 如权利要求 1-4 之一所述的催化剂的制备方法，其特征在于：将二氧化硅或者硅藻土粉末与水及粘结剂混合，挤条成型，烘干后再经 900—1200℃ 温度灼烧制得载体；将活性组分镍、钴、铬、钾、钼的可溶性盐溶于水中，浸渍到上述载体上，然后加热烘干，即得到催化剂；或者用上述二氧化硅或者硅藻土粉末与活性组分镍、钴、铬、钾、钼的可溶性盐经共沉淀方法制得。
6. 如权利要求 1-4 之一所述的催化剂在由饱和及不饱和醛制备饱和醇的液相加氢工艺中的应用。

一种液相加氢催化剂及制法和应用

本发明涉及一种液相加氢催化剂及制法和应用，特别是涉及一种由饱和及不饱和醛制备饱和醇的液相加氢催化剂及制法和应用。

目前已知的由醛加氢制备饱和醇工艺分气相及液相两种。气相法工艺存在醛转化不完全、其粗品中含 0.2~0.5% 的原料未转化，产品的硫酸色度高，副产物中高沸物含量高，且粗品中饱和醇的含量低等缺点。就国内现有的大庆和齐鲁两套气相加氢工艺而言，齐鲁已在原工艺中加入液相加氢反应器并投入生产，大庆也在改造之中。

液相加氢工艺具有原料转化完全，产品的硫酸色度低，选择性高等特点，因此被越来越广泛地采用。目前，世界上醛液相加氢催化剂主要的生产厂商有 BASF 及日本三菱化成株式会社等等。EP 394842 公开了 BASF 的液相加氢催化剂，其主要组成为镍—铜。但是只有在操作温度为 180℃ 左右、压力 2.5~35MPa 时，该催化剂才能使原料 100% 转化，由此可见它的使用温度及压力均较高。

JP 61172838 公开了日本三菱化成株式会社的专利，它所用催化剂为 Ni—Cr/硅藻土催化剂，按重量百分比计，其中 Ni 含量 12%，Cr 含量 1.5%，它的操作温度为 80~145℃，最佳操作温度 130~145℃，压力 5Mpa。该催化剂虽然使用温度较低，但存在选择性差的缺点，因此在其生产过程中需要往原料中加入叔胺，以提高选择性，减少副产物醚的生成。JP 06001733 还公开了三菱化成株式会社的另一个用于 C_1-C_5 醛加氢的专利，它所用催化剂为 Ni—Cr/硅藻土催化剂，反应温度 50—200℃，压力 0.1—20 Mpa。但是为了改善该催化剂的活性和选择性，它还需要加入 1—辛基—2, 7—二烯醇，因此也增加了分离的费用。

本发明的目的就是为了克服上述现有技术的缺点，提供一种醛液相加氢催化剂及制法和应用，使得该催化剂能够在由饱和及不饱和醛制备饱和醇的液相

本发明之一的催化剂是这样实现的：

本发明的催化剂的载体选自 SiO_2 或硅藻土，镍为第一活性组份，其它活性组分为钴、钼、铬、钾。按重量百分比计：镍含量为 5—40%，优选为 10—40%；钴和钼的含量分别为 0.2—5.0%、优选为 0.5—2.0%，铬的含量为 0.5—6%，钾的含量为 0.5—2%，优选 1—1.5%，其余为 SiO_2 或硅藻土。

由于本发明的上述催化剂的特殊组分，特别是由于本发明的催化剂加入了钴、钼这两种活性组分，使得本发明催化剂具有高的选择性。同时也提高了催化剂的热稳定性，使其在较高温度下仍具有高的选择性及寿命。

本发明之二的催化剂的的制备方法是这样实现的：

本方法的原料分别为：载体选自 SiO_2 或硅藻土，镍为第一活性组份，其它活性组分为钴、钼、铬、钾。按重量百分比计：镍含量为 5—40%，优选为 10—40%；钴和钼的含量分别为 0.2—5.0%、优选为 0.5—2.0%，铬的含量为 0.5—6%，钾的含量为 0.5—2%，优选 1—1.5%，其余为 SiO_2 或硅藻土。其制备过程为：将二氧化硅或者硅藻土粉末与水及粘结剂混合，挤条成型，烘干后再经灼烧制得载体；将活性组分镍、钴、铬、钾、钼的可溶性盐溶于水中，浸渍到上述载体上，然后加热烘干，即得到催化剂；或者用上述二氧化硅或者硅藻土粉末与活性组分镍、钴、铬、钾、钼的可溶性盐经共沉淀方法制得。

成型后的载体应具有合适的孔径分布，小于 1000A 的孔应占 5~15%，其余为大于 15000A 特大孔。小于 1000A 的孔保障催化剂具有高的动力学活性，大于 15000A 的特大孔保障催化剂具有足够的传质。这样使得催化剂具有高活性，不受扩散的影响。等体积浸渍，浸渍后载体表面较干，活性组份完全进入孔中，否则将影响活性。

具体实施时，载体的制备可以将二氧化硅或者硅藻土粉末与水及粘结剂混合，挤条成型，烘干后再经灼烧制得，灼烧温度可以为 900~1200℃。活性组分镍、钴、铬、钾可用其硝酸盐、钼可以用钼酸铵，将它们溶于水中，浸渍到上述载体上。然后加热烘干，即得到催化剂。或者用上述二氧化硅或者硅藻土粉末与

体上。然后加热烘干，即得到催化剂。或者用上述二氧化硅或者硅藻土粉末与活性组分镍、钴、铬、钾、钼的可溶性盐经共沉淀方法制得。

本发明之三为上述的液相加氢催化剂在由饱和及不饱和醛制备饱和醇的液相加氢工艺中的应用。

具体实施时可以将本发明的催化剂装填到不锈钢单管反应器内，氮气置换后，通氢气并保压至 4MPa，升温至 120℃，保温保压 24 小时，然后进料、即饱和及不饱和醛。原料进料速率可以为 450ml/hr，其中辛烯醛 90ml/hr，460ml/hr 为循环的反应粗品，辛烯醛液空速 0.2hr^{-1} 。

本发明催化剂及制备方法和应用克服了 BASF 及三菱催化剂的缺点，具有以下突出优点：

1. 本发明的催化剂由于活性组分钴、钼的加入，较大提高了催化剂的活性，在原料（如辛烯醛）的液空速（LHSV）0.1~0.3 范围内，操作温度 80~180℃，操作压力 2~4MPa 的条件下，原料 100% 得到转化，中间体（2-己基己醛）含量 < 0.5%。
2. 与 BASF 催化剂相比较，本发明的催化剂具有低的操作温度（入口 80℃，热点 130℃）及压力（2~4MPa）；与三菱催化剂比较，该催化剂具有宽的操作温度（80~180℃）及操作压力范围（2~4MPa），且保证原料 100% 转化，在 120~180℃ 操作温度下均可保证具有高的选择性（粗品中高沸物含量仅 0.01~0.1%），并且原料中无需加入叔胺以提高其选择性。这是三菱催化剂无法比拟的，三菱的催化剂在 160℃ 操作温度下，高沸物含量达 1.8%。
3. 本发明的催化剂制备方法由于载体经高温灼烧（最好 900~1200℃）后具有高的稳定性及化学惰性，减少了载体酸中心数目，这样使得催化剂选择性提高，粗品中高沸物含量很少；同时提高载体在较高使用温度下的稳定性，高温灼烧后无需经水处理，直接浸渍活性组份，简化了制备方法；如采用共沉淀法，即用硅藻土或二氧化硅粉末与活性组份共沉淀可以很好地分散活性组份，获得具有高活性和具有在较高温度下稳定性的催化剂。
4. 本发明催化剂的载体具有一定数量的小于 1000Å 的孔，保障动力学的需要，

也提供了择选选择性；同时大量的大于 15000Å 的大孔保障了传质的需要。

5. 本发明的催化剂与日本三菱催化剂相比,具有长的寿命。在相近的条件下(原料液空速 0.2hr^{-1} , 压力 4MPa, 热点温度 140°C),三菱催化剂 200 小时后出现未转化的辛烯醛,中间体含量明显呈上升的趋势,而本发明的催化剂在 500 小时后仍无未转化的原料,中间体含量低于三菱催化剂。且由于本发明催化剂最高使用温度可达 175°C 以上,由此可见,本发明催化剂寿命将高于日本三菱的催化剂。
6. 通过评价,本发明催化剂可以在国内已知的三套液相加氢装置工艺参数下应用,而 BASF 及三菱的催化剂均不可能。这是因为 BASF 的催化剂在 145°C 时活性很低,而三菱催化剂在 160°C 的操作温度下选择性将很低,其表现为高沸物含量高、且由于其设计最高适用温度为 150°C ,较难在 180°C 时使用。由此可见,本发明催化剂具有广泛的适用性。同一催化剂可以适用于三套不同公司的液相加氢装置的工艺过程。

实施例

实施例 1

将硅藻土粉末与水及粘结剂混合,挤条成型,于 105°C 烘干 10 小时,然后 1100°C 灼烧。

称载体 230 克(吸水率 80%),将 159 克硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、32 克硝酸铬 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),10 克硝酸钾 (KNO_3) 溶于 85 克水中,浸渍到上述载体上。 100°C 烘 10 小时,得到 A。

将 10 克醋酸钴 ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 溶解于 100 克水中,然后浸渍到 A 上,于 100°C 烘 5 小时,得到 B。

将 4.2 克钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 溶解于 100 克水中,然后浸渍到 B 上,于 100°C 烘 10 小时,得到 C。

将 C 置于不锈钢管内,于 300°C 分解 5 小时,得到 D。

将 D 在 350°C 的氢气中还原 20 小时,然后在氮气存在下,通微量空气钝化,得到还原好的催化剂。此催化剂含镍 14% (W%, 下同),钴 1.1%,钾 1.7%,钼 1.0%,铬 1.8%。

将此还原后的催化剂约 450 毫升装填到不锈钢单管反应器内，氮气置换后，通氢气并保压至 4MPa，升温至 120℃，保温保压 24 小时，然后进料。原料进料速率为 450ml/hr，其中辛烯醛 90ml/hr，460ml/hr 为循环的反应粗品，辛烯醛液空速 0.2hr^{-1} 。

实施例 2

同实施例 1，反应温度提高。评价条件见表 1。

实施例 3

同实施例 1，反应温度提高。评价条件见表 1。

实施例 4

同实施例 1，反应温度提高。评价条件见表 1。

实施例 5

载体成型同前。

称载体 460 克，浸渍硝酸镍、硝酸铬、硝酸钾、醋酸钴和钼酸铵的方法同实施例 1。分解、还原同实施例 1。评价条件见表 1。

实施例 6

载体成型同前。

称载体 273 克，将 178 克硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、36 克硝酸铬 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)，12 克硝酸钾 (KNO_3) 溶于 56 克水中，浸渍到上述载体上。100℃烘 10 小时，得到 A。

将 20 克醋酸钴 ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 溶解于 100 克水中，然后浸渍到 A 上，于 100℃烘 5 小时，得到 B。

将 8 克钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 溶解于 100 克水中，然后浸渍到 B 上，于 100℃烘 10 小时，得到 C。

浸渍硝酸镍、硝酸铬、硝酸钾、醋酸钴和钼酸铵的方法同实施例 1。分解、还原

同实施例 1。评价条件见表 1。

实施例 7

称取硝酸镍 480 克，硝酸铬 120 克，溶于 350 毫升水中。

称取无水碳酸钾 360 克溶于 350 毫升水中。

将 850 克硅藻土加入到硝酸盐溶液中，高速搅拌，碳酸钾溶液慢慢滴加到硝酸盐溶液中，反应完成后，静置 0.5 小时，然后过滤、洗涤、85℃干燥，得干滤饼 1100 克。

取 38 克醋酸钴和 15.7 克钼酸铵分别溶于 250 毫升水中，在捏合机中与上述 1100 克干滤饼混合，加入 100 毫升粘结剂，挤条成型，室温下放置 5 小时后，置于 105℃烘箱烘 10 小时。

分解，还原同实施例 1。评价条件与实施例 1 相似，具体见表 1。

实施例 8

称取硝酸镍 480 克，硝酸铬 120 克，溶于 350 毫升水中。

称取无水碳酸钾 360 克溶于 350 毫升水中。

将 300 克硅藻土加入到硝酸盐溶液中，高速搅拌，碳酸钾溶液慢慢滴加到硝酸盐溶液中，反应完成后，静置 0.5 小时，然后过滤、洗涤、85℃干燥，得干滤饼 645 克。

取 38 克醋酸钴和 15.7 克钼酸铵分别溶于 200 毫升水中，在捏合机中与上述 645 克干滤饼混合，加入 60 毫升粘结剂，挤条成型，室温下放置 5 小时后，置于 105℃烘箱烘 10 小时。

分解，还原同实施例 1。评价条件与实施例 1 相似，具体见表 1。

实施例 9

制备同实施例 8，评价条件见表 1。

实施例 10（寿命评价）

制备同实施例 1，结果见表 2。

比较例 1

称载体 230 克（吸水率 80%），将 159 克硝酸镍（ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、32 克硝酸铬（ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ），10 克硝酸钾（ KNO_3 ）溶于 85 克水中，浸渍到上述载体上。100℃烘 10 小时，得到 A。然后将 A 分解、还原、钝化，评价条件见表 1。

比较例 2

量取 450 毫升三菱公司催化剂，装填于反应器内，评价条件见表 1。

比较例 3

量取 450 毫升三菱公司催化剂，装填于反应器内，评价条件见表 1。

比较例 4

量取 450 毫升 BASF 催化剂，装填于反应器内，评价条件见表 1。

比较例 5

量取 450 毫升 BASF 催化剂，装填于反应器内，评价条件见表 1。

比较例 6（寿命评价）

量取 450 毫升三菱公司催化剂，装填于反应器内，评价条件见表 2（同实施例 10）。

表1 实施例1~9和比较例1~5一览表

		实施例									比较例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5
活性组份含量 %	Ni	14									14	11	11	Ni-Cu	Ni-Cu
	Co	1.1									0	0	0		
	Mo	1.0									0	0	0		
	Cr	1.8									1.8	1.5	1.5		
	K	1.7									1.7	1.6	1.6		
液空速 (hr ⁻¹)		0.2	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
温度 (°C)		130	175	175	175	115	128	125	133	140	130	135	160	145	180
压力(MPa)		4	4	4	4	2.8	4	4	4	4	4	4	4	4	4
反应粗品组成 %	轻组份	0.04	0.14	0.16	0.02	0.14	0.18	0.12	0.12	0.15	0.14	0.14	0.35	0.10	0.10
	中间体	0.13	0.14	0.14	0.15	0.24	0.10	0.45	0.13	0.25	0.21	1.02	0.24	2.87	0.23
	原料	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	3.65	0.03
	2-辛醇	99.07	99.55	99.49	99.10	99.08	99.48	99.05	99.01	99.36	98.58	98.47	96.85	92.99	98.95
高沸物		0.05	0.005	0.04	0.04	0.05	0.06	0.08	0.03	0.01	0.46	0.16	1.83	0.16	0.003
转化率%		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	99.8	100.0	100.0	81.75	99.9
选择性%		95.35	97.75	97.45	95.50	95.40	97.40	95.25	95.05	96.80	93.09	92.35	84.25	79.44	94.89

注：转化率% = (1-粗品中原料含量% ÷ 20%) × 100% (20%为原料中辛烯醛含量)

选择性% = [(粗品中辛醇含量% - 80%) ÷ (20% - 粗品中原料含量%)] × 100%

表2 本发明的催化剂与市售三菱催化剂的对比寿命评价表

累计反应时间 小时	催化剂类型	反应粗品组成 %					转化率 %	选择性 %
		轻组份	中间体	原料	2-辛醇	高沸物		
100	实施例 10	0.14	0.07	0.00	99.53	0.02	100.0	97.65
	比较例 6	0.12	0.13	0.00	99.44	0.15	100.0	97.20
200	实施例 10	0.16	0.06	0.00	99.51	0.04	100.0	97.55
	比较例 6	0.13	0.80	0.0008	98.72	0.17	99.9	93.60
300	实施例 10	0.13	0.11	0.00	99.69	0.001	100.0	98.45
	比较例 6	0.18	0.91	0.023	98.59	0.22	99.9	92.95
400	实施例 10	0.19	0.08	0.00	99.46	0.05	100.0	97.30
	比较例 6	0.17	1.30	0.022	98.12	0.19	99.9	90.60
500	实施例 10	0.18	0.09	0.00	99.47	0.04	100.0	97.30
	比较例 6	0.18	1.40	0.024	97.92	0.20	99.9	89.60

注:

反应条件: 本发明的催化剂 (实施例 10): 液空速 0.2hr^{-1} , 压力 4MPa, 温度 160°C ;
 市售三菱催化剂 (比较例 6): 液空速 0.2hr^{-1} , 压力 4MPa, 温度 140°C 。